

du Général-Roguet, F-92583 Clichy Cédex (FR).

4,

## ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIETE INTELLECTUELLE Bureau international



#### DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

WO 97/17055 (51) Classification internationale des brevets 6: (11) Numéro de publication internationale: A1 A61K 7/48 15 mai 1997 (15.05.97) (43) Date de publication internationale: PCT/FR96/01642 (81) Etsts désignés: BR, CA, CN, JP, KR, RU, US, brevet européen (21) Numéro de la demande internationale: (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 21 octobre 1996 (21.10.96) (22) Date de dépôt international: Publiée (30) Données relatives à la priorité: FR Avec rapport de recherche internationale. 6 novembre 1995 (06.11.95) 95/13095 (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): ROULIER, Véronique [FR/FR]; 14, rue Pierre-Dupont, F-75010 Paris (FR). MEL-LUL, Myriam [FR/FR]; 17, allée du Parc-de-la-Bièvre, F-94240 L'Hay-les-Roses (FR). DAUBIGE, Thérèse [FR/FR]; 288, rue Eugène-Penancier, F-77480 Bray-sur-Seine (FR). HOLZ, Katrin [DE/CH]; 58, avenue de Chailly, CH-1012 Lausanne (CH). (74) Mandataire: MISZPUTEN, Laurent; L'Oréal, D.P.I., 90, rue

- (54) Title: COSMETIC USE OF A RIGID GEL, AND COSMETIC OR DERMATOLOGICAL COMPOSITIONS THEREFOR
- (54) Titre: UTILISATION EN COSMETIQUE D'UN GEL RIGIDE ET COMPOSITIONS COSMETIQUES OU DERMATOLOGIQUES MISES EN OEUVRE

#### (57) Abstract

The cosmetic use of rigid gels containing at least 20 wt % of one or more water-soluble or hydrophilic gelling agents and capable of being prepared from said water-soluble or hydrophilic gelling agent in the presence of water by mixing, kneading, compression and extrusion in a twin-screw extruder, is disclosed. The gels are useful as novel galenic forms for cosmetic or dermatological use, and are generally provided as sticks, pencils or bars. The gels may further be aqueous with a matrix consisting of an aqueous gelled network, or anhydrous with a matrix consisting of a dehydrated gelled network. Said gels may be used in many solid products for make-up, for skin, scalp, hair or mucosal care and/or treatment, or for body, skin, scalp, hair or mucosal hygiene.

#### (57) Abrégé

2

La présente invention concerne l'utilisation en cosmétique de gels rigides contenant au moins 20 % en poids d'un ou plusieurs agent(s) gélifiant(s) hydrosoluble(s) ou hydrophile(s) susceptibles d'ètre obtenus à partir dudit agent gélifiant hydrosoluble ou hydrophile en présence d'eau par mélange, malaxage, compression et extrusion dans un extrudeur bi-vis. Ces gels constituent de nouvelles formes galéniques à usage cosmétique ou dermatologique. Ces gels se présentent généralement sous forme de bâtons, de crayons ou de pains. Ils peuvent être aqueux avec une matrice constituée d'un réseau gélifié aqueux. Ils peuvent être sous forme anhydre avec une matrice constituée d'un réseau gélifié déshydraté. Ils peuvent constituer de nombreux produits sous forme solide appliqués pour le maquillage, pour le soin et/ou le traitement de la peau, du cuir chevelu, des cheveux ou des muqueuses ou bien pour l'hygiène du corps, de la peau, du cuir chevelu, des cheveux ou des muqueuses.

### UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Arménie	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
AT	Autriche	GE	Géorgie	MX	Mexique
ΑU	Australic	GN	Guinée	NE	Niger
BB	Barbade	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BE	Belgique	HU	Hongrie	NO	Norvège
BF	Burkina Faso	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BG	Bulgarie	п	Italie	PL	Pologne
BJ	Bénin	JP.	Japon	PT	Portugal
BR	Brésil	KE	Kenya	RO	Roumanie
BY	Bélarus	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
ÇA	Canada	KP	République populaire démocratique	SD	Soudan
CF	République centrafricaine		de Corée	SE	Suède
CG	Congo	KR	République de Corée	SG	Singapour
CH	Suisse	KZ	Kazakhstan	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	u	Liechtenstein	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LK	Sri Lanka	SN	Sénégal
CN	Chine	LR	Libéria	SZ	Swaziland
CS	Tchécoslovaquie	LT	Lituanie	TD	Tchad
CZ	République tchèque	LU	Luxembourg	TG	Togo
DE	Allemagne	LV	Lettonie	ŢĴ	Tadjikistan
DK	Danemark	MC	Monaco	17	Trinité-et-Tobago
EE	Estonie	MD	République de Moldova	ÜA	Ukraine
ES	Espagne	MG	Madagascar	UG	Ouganda
FI	Finlande	ML	Mali	US	Etats-Unis d'Amérique
FR	France	MN	Mongolie	UZ	Ouzhekistan
GA	Gabon	MR	Mauritanie	VN	Viet Nam

# UTILISATION EN COSMETIQUE D'UN GEL RIGIDE ET COMPOSITIONS COSMETIQUES OU DERMATOLOGIQUES MISES EN OEUVRE

La présente invention concerne l'utilisation comme produits cosmétiques de gels rigides susceptibles d'être obtenus par extrusion ainsi que les compositions cosmétiques et dermatologiques mises en oeuvre.

On connaît dans l'industrie cosmétique diverses formes de produits sous forme solide notamment dans le domaine du maquillage comme les bâtons ou "sticks" de rouge à lèvres, de fond de teint ou d'ombre à paupières ; dans le domaine du soin de la peau ou des lèvres tels que les crayons réparateurs des lèvres, les bâtons ou "sticks" dépigmentants, démaquillants ou hydratants ; dans le domaine de l'hygiène comme les sticks déodorants, les sticks ou les pains moussants pour le rasage ou pour le lavage de la peau.

15

10

La demanderesse a découvert de manière surprenante de nouvelles compositions à usage cosmétique ou dermatologique sous la forme d'un gel rigide susceptible d'être obtenu par un procédé d'extrusion.

On entendra par gel rigide, dans toute la description, tout gel présentant une résistance à la compression supérieure ou égale à 50 grammes, à température ambiante, après pénétration par une sonde cylindrique de révolution ayant un diamètre de 0,8 cm dans la matrice du gel dans une épaisseur de 5 mm, à une vitesse de 1 mm/s, maintien de ladite sonde dans la matrice du gel pendant 15 secondes et retrait de ladite sonde de la matrice du gel à une vitesse de 1 mm/s; la résistance à la compression étant mesurée avec un analyseur de texture du type TAXT2 commercialisé par la société RHEO.

Les compositions selon l'invention peuvent se présenter sous forme de bâton, de crayon ou de pain et constituer en elles-mêmes de nouveaux types de produits de maquillage tels que des rouges à lèvres, des fonds de teint, des ombres à paupières ; de nouveaux types de produits de soin et/ou de conditionnement des cheveux tels que des gels durs de coiffage ; des nouveaux types de produits sous forme de bâton pour le soin ou bien pour l'hygiène du visage ou du corps.

2

Les compositions selon l'invention peuvent être aqueuses et présentent une matrice constituée d'un réseau gélifié aqueux. Elles peuvent également se présenter sous forme anhydre avec un matrice constituée d'un réseau gélifié déshydraté.

Les compositions aqueuses selon l'invention peuvent être partiellement réhydratables en surface en contact avec de l'eau au moment de l'utilisation, permettre ainsi un bon relarguage des produits cosmétiquement actifs sur la matière kératinique à traiter, et reprendre rapidement, après séchage, leur forme solide initiale sans altération. Elles peuvent alors être réutilisées ultérieurement par simple hydratation partielle en surface. A l'état de repos, elles sont stables à la conservation et ne sont pas collantes au toucher.

Les compositions aqueuses de l'invention peuvent en particulier constituer des compositions en forme de bâton pour le maquillage apportant directement sur la peau, de manière inattendue, l'effet couleur, la sensation de fraîcheur et le glissant sans qu'il soit nécessaire d'incorporer de fortes quantités de corps gras. En outre, elles ne produisent pas à l'application d'effet gras et collant au toucher ni de phénomène de migration dans les ridules, sur le visage ou le bord des paupières, contrairement aux bâtons de maquillage classiques contenant de fortes concentrations de corps gras (huiles ou cires) en vue d'obtenir l'effet couleur et le glissant. Elles peuvent, en outre, contenir des actifs cosmétiques ou dermatologiques hydrosolubles qui ne peuvent être incorporés dans les bâtons de maquillage courants, généralement anhydres

15

20

Les compositions selon l'invention peuvent contenir suffisamment de charges minérales et/ou de charges organiques pour obtenir un bon délitage et des qualités de douceur satisfaisantes.

L'obtention de bâtons ou «sticks» dont la matrice est constituée d'un réseau gélifié aqueux, ayant une rigidité suffisamment élevée, nécessite la présence d' au moins un agent gélifiant hydrosoluble à des concentrations élevées, en général supérieures à 20% en poids. Jusqu'à présent, il n'était pas possible de fabriquer de tels gels aqueux solides selon les techniques classiques tels que la fabrication par coulée.

La demanderesse a découvert de façon inattendue que l'on pouvait réaliser des sticks rigides, homogènes et stables, dont la matrice gélifiée pouvait contenir plus de 20%

3

en poids d'agent gélifiant hydrosoluble et de fortes quantités de charges, selon un procédé d'extrusion que l'on définira plus loin.

Les compositions selon l'invention notamment les compositions anhydres ayant une matrice constituée d'un réseau gélifié déshydraté, permettent de réaliser des poudres de maquillage pouvant contenir, dans des quantités importantes, des cires conférant de bonnes propriétés de tenue de film, de glissant et de mat. Ce fait est d'autant plus surprenant que les poudres compactées de maquillage classiques ne peuvent pas, en général, contenir des quantités importantes de corps gras tels que des cires (plus de 10% en poids). Leur incorporation dans des poudres conduit à des produits qui cirent et qui ne peuvent être délités.

Elles peuvent également contenir des gommes de silicone qui sont généralement difficiles à incorporer de façon homogène à la fois dans les phases anhydres et dans les phases aqueuses.

Les compositions selon l'invention, notamment les compositions anhydres ayant une matrice constituée d'un réseau gélifié déshydraté, peuvent de plus contenir des quantités importantes de charges difficilement compactables conférant un toucher très doux et non-gras. Par charge difficilement compactable, on entend une matière première qui, à partir d'un certain pourcentage qui dépendra de la matière en question, ne peut être compactée au moyen d'une presse mécanique. Ces types de charge ne peuvent pas être utilisées à des concentrations importantes dans les produits de maquillage sous forme de poudre compactée. De plus, les produits de maquillage les contenant, même en faible quanité, ne présentent pas une bonne intégrité au stockage, une bonne solidité aux choc et/ou une surface plane convenable.

Les compositions de l'invention notamment les compositions anhydres ayant une matrice constituée d'un réseau gélifié déshydraté, peuvent être utilisées sous forme de "stick" poudreux compact comme une poudre de maquillage classique sans présenter les inconvénients évoqués ci-dessus. Ces compositions anhydres peuvent également être réduites en poudre et utilisées de façon classique comme poudre de maquillage sans présenter les inconvénients évoqués ci-dessus.

5

10

15

20

25

4

Les compositions selon l'invention sont des gels rigides contenant dans un milieu cosmétiquement acceptable au moins 20% en poids d'au moins un agent gélifiant hydrosoluble ou hydrophile et au moins une substance cosmétique ou dermatologique. Ces gels rigides sont susceptibles d'être obtenus à partir dudit agent gélifiant en présence d'eau, par mélange, malaxage, compression et extrusion dans un extrudeur bi-vis.

5

10

15

20

25

Ces gels rigides sont soit sous forme aqueuse et présentent une matrice constituée d'un réseau gélifié aqueux ou bien sous forme anhydre avec une matrice constituée d'un réseau gélifié déshydraté et susceptibles d'être obtenus par déshydratation du réseau gélifié par un procédé de séchage classique.

Les gels rigides selon l'invention présentent en général une résistance à la compression supérieure ou égale à 50 grammes, à température ambiante, après pénétration par une sonde cylindrique de révolution ayant un diamètre de 0,8 cm dans la matrice du gel dans une épaisseur de 5 mm, à une vitesse de 1 mm/s, maintien de ladite sonde dans la matrice du gel pendant 15 secondes et retrait de ladite sonde de la matrice du gel à une vitesse de 1 mm/s; la résistance à la compression étant mesurée avec un analyseur de texture du type TAXT2 commercialisé par la société RHEO.

De façon préférentielle, pour les gels rigides conformes à l'invention, on observe une courbe relative à la rigidité du gel et au dépôt du gel sur la sonde en fonction du temps, dans les conditions telles que définies ci-dessus, présentant un pic positif correspondant à la force de compression du gel après pénétration de la sonde mais ne présentant pas de pic négatif correspondant à un dépôt de gel sur la sonde après retrait de celle-ci.

Les compositions selon l'invention contiennent un ou plusieurs agents gélifiants 30 hydrosolubles ou hydrophiles.

Les agents gélifiants hydrosolubles ou hydrophiles présents dans les compositions de l'invention, sont choisis de préférence dans le groupe formé par :

- les extraits d'algue tels que l'agar-agar, les carraghénanes, les alginates ;
- 35 les extraits de graines tels que la gomme de caroube, la gomme de guar ;

5

- les exudats de plantes tels que la gomme arabique, la gomme karaya, la gomme adragante, la gomme de gatty ;
- les exudats de microorganismes tels que la gomme de xanthane, la cellulose ou ses dérivés comme la carboxyméthylcellulose, l'hydroxypropylcellulose, la méthylcellulose,
- 5 l'hydroxypropylméthylcellulose ou l'hydroxyéthylcellulose ainsi que les celluloses modifiées notamment par greffage de groupement alkyle;
  - les extraits de fruits tels que les pectines ;
  - les agents gélifiants d'origine animale tels que la gélatine, les caséïnates ;
  - les polymères synthétiques gélifiants hydrosolubles tels que les acides polyacryliques réticulés tels que les "Carbopol" ou "Pemulen" de la Société Goodrich;
  - les dérivés du silicium tels que les hectorites synthétiques comme les produits "Laponite RD et RDS" vendus par la société WAVERLY, les silicates d'aluminium et de magnésium comme le produit "Veegum" vendu par la société VANDERBILT.
- Les agents gélifiants hydrosolubles ou hydrophiles sont présents dans les compositions selon l'invention, préférentiellement, dans des concentrations allant de 20 à 80% en poids par rapport au poids total de la composition.
- Les compositions selon l'invention peuvent contenir en plus des charges minérales et/ou des charges organiques.

Les charges utilisées dans les compositions de l'invention sont des particules cosmétiques ou dermatologiques insolubles dans le milieu formé par la matrice amidonnée.

25

35

10

Elles sont présentes dans les compositions de l'invention, à des concentrations allant jusqu'à 80% en poids par rapport au poids total de la composition, selon l'application choisie.

30 Lorsque les charges ont une densité très faible, notamment inférieure à 0,1 g.cm³, elles sont de préférence présentes dans des concentrations allant jusqu'à 40% en poids par rapport à la composition finale.

Lorsque les charges ont une densité plus élevée, notamment supérieure à 0,5 g.cm<sup>-3</sup>, elles sont de préférence présentes à raison de 2-80% en poids par rapport à la composition finale.

Les charges utilisées selon l'invention sont choisies de préférence parmi les charges minérales ou organiques, de structure lamellaire ou sphérique ou leurs mélanges. Elles peuvent être compactables ou difficilement compactables.

Chaque type de charges permet d'apporter des qualités particulières et différentes à la composition selon l'invention. Ainsi, par exemple, les charges de type lamellaires minérales apportent généralement de la douceur et le glissant ; les charges de type sphériques minérales apportent généralement un bon délitage et les charges sphériques organiques ont généralement un rôle structurant et apportent de la douceur.

Parmi les charges de type minérales lamellaires, on peut citer :

- les talcs ou silicates de magnésium hydratés, sous forme de particules de dimensions généralement inférieures à 40  $\mu m$  ;
- les micas ou aluminosilicates de compositions variées et qui se présentent sous forme d'écailles ayant des dimensions de 2 à 200 μm, de préférence 5-70 μm et une épaisseur de 0,1 à 5 μm, de préférence de 0,2-3 μm, ces micas pouvant être d'origine naturelle (par exemple muscovite, margarite, roscoelite, lipidolite, biotite) ou d'origine synthétique. Ils sont généralement transparents et permettent de conférer à la peau un aspect satiné;
  - les argiles telles que les séricites, qui appartiennent à la même classe chimique et cristalline que la muscovite mais dont les propriétés organoleptiques sont proches du talc ;
- le kaolin ou silicate d'aluminium hydraté, qui se présente sous la forme de particules
   de formes isotropes ayant des dimensions généralement inférieures à 30μm et qui possèdent de bonnes propriétés d'absorption des corps gras ;
  - les nitrures de bore.

Ces charges sont généralement compactables.

- Toutefois, parmi ces charges de type lamellaires minérales, certaines sont difficilement compactables. On peut ainsi citer :
- certains talcs, tels que le 'Talc K1' de la société NIPPON ou le 'Talc Extra Steamic OOS' de la société LUZENAC ;
- 35 certaines séricites, telles que la 'Séricite BC282' de la société WHITTAKER :

7

- la plupart des micatitanes lorsqu'on les utilise à un fort pourcentage, parmi lesquels on peut citer le mica-nanotitane 'Coverleaf PC 2055M' de la société IKEDA.

Parmi les charges de type lamellaires organiques compactables, on peut citer les poudres de polymères de tétrafluoroéthylène, telles que le 'Fluon' de la société MONTEFLUOS, ou le 'Hostaflonq' de la société HOECHST.

Parmi les charges de type lamellaires organiques difficilement compactables, on peut citer la lauroyl-lysine 'Aminhope LL-11' de la société AJINOMOTO.

10

Parmi les charges de type sphériques minérales compactables, on peut citer :

- les oxydes de zinc et de titane, généralement utilisés sous la forme de particules ayant des dimensions ne dépassant pas quelques micromètres (ou même inférieures
- à 1 μm dans le cas de l'oxyde de titane), en particulier des dioxydes de titane sphériques comme le 'SPHERITITAN' de la société IKEDA ; ces oxydes ont un toucher onctueux, un bon pouvoir couvrant et une opacité importante ;
  - le carbonate de calcium précipité qui, sous forme de particules de dimensions supérieures à 10  $\mu m$ , a un toucher onctueux et permet d'obtenir un aspect mat ;
  - le carbonate et l'hydrocarbonate de magnésium, qui possèdent, notamment, des propriétés de fixation des parfums ;
    - la silice sphérique non poreuse et
    - l'hydroxyapatite.

Parmi les charges de type minérales sphériques difficilement compactables, on peut citer :

- les microsphères de silice à porosité ouverte ou, de préférence, les microsphères de silice creuses, telles que les 'SILICA BEADS' de la société MAPRECOS, ces microsphères étant avantageusement imprégnées d'un actif cosmétique, et
- les microcapsules de verre ou de céramique 'MACROLITE' de la société 3M.

30

35

25

20

Parmi les charges de type organiques sphériques compactables, on peut citer :

- les savons métalliques dérivés d'acides organiques carboxyliques ayant de 8 à 22 atomes de carbone, de préférence de 12 à 18 atomes de carbone, par exemple le stéarate de zinc, de magnésium ou de lithium, le laurate de zinc, le myristate de magnésium ; ces savons, présents généralement sous la forme de particules ayant

8

des dimensions inférieures à 10  $\mu m$ , ont un toucher onctueux et facilitent l'adhérence de la poudre à la peau ;

- les poudres de polymères synthétiques non expansés, tels que le polyéthylène, les polyesters (par exemple isophtalate ou téréphtalate de polyéthylène) et les polyamides (par exemple le Nylon), sous la forme de particules ayant des dimensions inférieures à 50 μm, qui possèdent des propriétés absorbantes et permettent de conférer à la peau un aspect velouté ;

5

10

15

20

25

- les poudres de polymères synthétiques, réticulés ou non, sphéronisées comme les poudres d'acide polyacrylique ou polyméthacrylique, les poudres de polystyrène réticulé par le divinylbenzène et les poudres de résine de silicone, et
- des poudres de matériaux organiques d'origine naturelle comme l'octenylsuccinate d'amidon vendu sous le nom DRY FLOW PLUS par la société AMYLUM.

Parmi les charges de type organiques sphériques difficilement compactables, on peut citer :

- les microsphères microporeuses de polymères, qui ont une structure analogue à celle d'une éponge ; elles ont, en général, une surface spécifique d'au moins 0,5 m²/g et, en particulier, d'au moins 1 m²/g, ladite surface spécifique n'ayant pas de limite supérieure autre que celle résultant de la possibilité pratique de réaliser des microsphères de porosité très élevée : la surface spécifique peut, par exemple, atteindre 1 000 m²/g ou même davantage. On peut citer les microsphères de polymères acryliques, telles que celles en copolymère d'acrylate réticulé 'Polytrap' de la société DOW CORNING, et celles de polyméthacrylate de méthyle 'MICROPEARL M' ou 'MICROPEARL M 100' de la société SEPPIC ; ces microsphères microporeuses peuvent avantageusement être imprégnées, notamment par des actifs cosmétiques : on peut citer, à cet égard, les microsphères de copolymères de styrène-divinylbenzène vendues sous la dénomination commerciale 'PLASTIC POWDER FPSQ' par la société TOSHIKI, qui sont imprégnées de squalane qui est un actif cosmétique émollient ;
- les microcapsules de polymères ; qui comportent une seule cavité fermée et forment un réservoir, qui peut contenir un liquide, notamment un actif cosmétique ; elles sont préparées par des procédés connus tels que ceux décrits dans le brevet US-A 3 615 972 et EP-A 0 56219. Elles peuvent être réalisées, par exemple, en polymères ou copolymères d'acides, d'amines ou d'esters monomères à insaturation éthylénique, en polymères urée-formaldéhyde, en polymères ou copolymères de chlorure de vinylidène ; à titre d'exemple, on peut citer les microcapsules faites de

9

polymères ou copolymères d'acrylate ou de méthacrylate de méthyle, ou encore de copolymères de chlorure de vinylidène et d'acrylonitrile; parmi ces derniers, on indiquera, notamment, ceux qui contiennent, en poids 20-60% de motifs dérivés de chlorure de vinylidène, 20-60% en poids de motifs dérivés d'acrylonitrile et 0-40% en poids d'autres motifs tels que des motifs dérivés d'un monomère acrylique et/ou styrénique; on peut également utiliser des polymères ou copolymères acryliques réticulés, par exemple dans le cas de polymères comportant un groupement carboxylique, par des diols servant d'agents réticulants; à titre d'exemple, on peut citer les microcapsules en copolymère de chlorure de vinylidène-acrylonitrile 'EXPANCEL' de la société Casco Nobel, les microcapsules 'Q-MAX' de la société Q-MAX et les microcapsules '3 M' de la société 3M.

Les compositions selon l'invention peuvent contenir en plus une phase grasse. Cette phase grasse peut comprendre des huiles et/ou des cires d'origine animale, végétale, minérale ou synthétique, seules ou en mélanges.

10

15

20

25

30

35

Parmi les huiles utilisables, on peut citer l'huile de vison, l'huile de tortue, l'huile de soja, l'huile de pépins de raisin, l'huile de sésame, l'huile de maïs, l'huile de colza, l'huile de tournesol, l'huile de coton, l'huile d'avocat, l'huile d'olive, l'huile de ricin, l'huile de jojoba, l'huile d'arachide ; les huiles d'hydrocarbures, telles que les huiles de paraffine, le squalane, la vaseline ; les esters gras, tels que le myristate d'isopropyle, le palmitate d'isopropyle, le stéarate de butyle, le laurate d'hexyle, l'isononate d'isononyle, le palmitate de 2-éthyl-hexyle, le laurate de 2-hexyl-décyle, le palmitate de 2-octyl-décyle, le myristate ou le lactate de 2-octyl-dodécyle, le succinate de 2diéthyl-hexyle, le malate de diisostéaryle, le triisostéarate de glycérine ou de diglycérine ; les huiles de silicone telles que les polyméthylsiloxanes, les polyméthylphénylsiloxanes, les polysiloxanes modifiés par des acides gras, des alcools gras ou des polyoxyalkylènes, les silicones fluorées, les huiles perfluorées ; les acides gras supérieurs tels que l'acide myristique, l'acide palmitique, l'acide stéarique, l'acide béhénique, l'acide oléique, l'acide linoléique, l'acide linolénique ou l'acide isostéarique ; les alcools gras supérieurs tels que le cétanol, l'alcool stéarylique ou l'alcool oléique.

Parmi les cires utilisables, on peut citer les cires d'abeille, les cires de lanoline et les cires d'insectes de Chine; les cires de Carnauba, de Candelila, d'ouricurry, les cires de fibres de liège, les cires de canne à sucre, les cires du Japon, les cires de jojoba

5

10

15

20

hydrogénées et les huiles hydrogénées telles que l'huile de tournesol hydrogénée, l'huile de ricin hydrogénée, l'huile de coprah hydrogénée et la lanoline hydrogénée; les paraffines, les cires microcristallines, les cires de Montan et les ozokérites; les cires de polyéthylène, les cires obtenues par la synthèse de Fisher-Tropsch, les copolymères cireux ainsi que leurs esters, et les cires de silicone telles que les polyalcoxy et polyalkylsiloxanes.

La phase grasse est présente dans des proportions allant, préférentiellement, jusqu'à 20% en poids et plus particulièrement jusqu'à 15% en poids par rapport au poids total de la composition, selon l'application choisie.

La phase grasse peut, en outre, comprendre des additifs tels que des actifs cosmétiques lipophiles et/ou des ingrédients liposolubles généralement utilisés en cosmétique comme les parfums. De préférence, ces additifs peuvent être présents en une quantité allant jusqu'à 20% par rapport au poids total de la phase grasse.

Les compositions selon l'invention peuvent également contenir en plus une ou plusieurs gommes de silicone qui permettent de conférer aux compositions finales des qualités de douceur et de glissant et qui sont généralement difficiles à incorporer de façon homogène à la fois dans les phases anhydres et dans les phases aqueuses.

On utilise de préférence, seule ou en mélange, une gomme de silicone ayant un poids moléculaire inférieur à 1 500 000 telle qu'un polydiméthylsiloxane, un polyphénylsiloxane ou un polyhydroxysiloxane.

25 En particulier, on peut utiliser une gomme de silicone répondant à la formule :

dans laquelle :

 $R_1,\ R_2,\ R_5$  et  $R_6$  sont, ensemble ou séparément, un radical alkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone,

 $R_3$  et  $R_4$  sont, ensemble ou séparément, un radical alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone, ou un radical aryle,

11

X est un radical alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone, un radical hydroxyle ou un radical vinyle,

- n et p étant choisis de manière à conférer à la gomme de silicone une viscosité supérieure à 100 000 mPa.s, de préférence supérieure à 500 000 mPa.s.
- De manière générale, n et p peuvent prendre des valeurs de 0 à 5000, de préférence de 0 à 3000.
  - La gomme de silicone peut être introduite dans la composition telle quelle ou sous forme diluée dans une huile de silicone telle qu'un PDMS (polydiméthylsiloxane).
- Comme gomme de silicone utilisable selon l'invention, on peut citer celles pour lesquelles :
  - . les substituants  $R_1$  à  $R_6$  et X représentent un groupement méthyle, p=0 et n=2700, comme celle vendue sous la dénomination SE30 par la société Général Electric,
- . les substituants  $R_1$  à  $R_6$  et X représentent un groupement méthyle, p=0 et n=2300, comme celle vendue sous la dénomination AK 500000 par la société Waker.
  - . les substituants  $R_1$  à  $R_6$  représentent un groupement méthyle, le substituant X représente un groupement hydroxyle, p=0 et n=2700, en solution à 13 % dans du cyclopentasiloxane, comme celle vendue sous la dénomination Q2-1401 par la société Dow Corning,

- . les substituants  $R_1$  à  $R_6$  représentent un groupement méthyle, le substituant X représente un groupement hydroxyle, p=0 et n=2700, en solution à 13% dans le diméthicone, comme celle vendue sous la dénomination Q2-1403 par la société Dow Coming,
- 25 les substituants R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> et X représentent un groupement méthyle, les substituants R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub> représentent un groupement aryle tel que le poids moléculaire du composé soit de 600 000, comme celle vendue sous la dénomination 761 par la société Rhône-Poulenc.
- 30 Les gommes de silicone sont présentes dans des concentrations allant préférentiellement jusqu'à 40% en poids, selon l'application choisie et plus particulièrement de 5 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition.
- Les compositions selon l'invention peuvent contenir, outre les charges, des pigments, de préférence en une quantité allant jusqu'à 50% par rapport au poids total de la

12

composition finale. Ces pigments peuvent être choisis parmi les pigments minéraux, les pigments organiques et les pigments nacrés.

Parmi les pigments minéraux, on peut citer, par exemple le dioxyde de titane (rutile ou anatase), éventuellement traité en surface; les oxydes de fer noir, jaune, rouge et brun ; le violet de manganèse; le bleu outremer ; l'oxyde de chrome éventuellement hydraté ; le bleu ferrique.

5

15

20

30

35

Parmi les pigments organiques, on peut citer, par exemple, les pigments D & C red.

10 D & C orange, D & C yellow, le noir de carbone, et les laques à base de carmin de cochenille.

Les pigments nacrés peuvent être choisis, notamment, parmi les pigments nacrés blancs tels que le mica recouvert d'oxyde de titane ou l'oxychlorure de bismuth; les pigments nacrés colorés tels que le micatitane avec des oxydes de fer, le micatitane avec du bleu ferrique ou de l'oxyde de chrome, le micatitane avec un pigment organique du type précité, ainsi que les pigments à base d'oxychlorure de bismuth.

Les compositions selon l'invention peuvent également contenir un ou plusieurs tensioactifs non ioniques, anioniques, cationiques ou amphotères, habituellement utilisés en cosmétique. La quantité d'agent tensioactif utilisée est de préférence de 2 à 30% par rapport au poids total de la composition.

Les compositions aqueuses selon l'invention peuvent également contenir en plus des actifs cosmétiques hydrosolubles.

Parmi les actifs cosmétiques, on peut citer les agents antioxydants ou anti-radicaux libres; les agents hydratants ou humectants tels que la glycérine et le collagène ; les agents filtres UV tels que la benzophénone. Ces actifs hydrosolubles peuvent être présents dans la composition finale en une quantité allant jusqu'à 20%, de préférence 5 à 15%. en poids.

La présente invention concerne également un procédé de préparation d'une composition telle que définie précédemment, caractérisé par le fait que celle-ci est obtenue à partir d'un ou plusieurs agent(s) gélifiant(s) hydrosoluble(s) ou hydrophile(s) tels que définis ci-dessus, de la substance cosmétique ou

13

dermatologique et éventuellement des autres ingrédients tels qu'énumérés ci-dessus, en présence d'eau, par mélange, malaxage et extrusion dans un extrudeur bi-vis.

L'extrudeur utilisé pour le procédé de l'invention est choisi parmi les extrudeurs bi-vis tel que celui décrit dans la demande FR 94-00756.

Les matières premières sont introduites, à l'entrée de l'extrudeur bi-vis, dans la zone d'alimentation à température ambiante, de préférence à environ 20°C, puis sont amenées dans la zone de transport à une température, de préférence, à environ 50°C, puis sont malaxées et comprimées dans diverses zones de l'extrudeur maintenues à une température allant, préférentiellement, de 60 à 100°C; la masse obtenue est transportée vers la sortie de l'extrudeur et extrudée au travers d'une filière.

15 Pendant la phase de malaxage et de compression, l'agent gélifiant hydrosoluble en contact avec l'eau, forme, après extrusion, un réseau gélifié aqueux constituant la matrice des produits finaux. La masse extrudée sort de la filière sous la forme de boudins de diamètre donné selon la filière utilisée, pouvant être ensuite découpés et mis en forme de bâton, de crayon à mine aqueuse ou de pain solide. D'autres formes peuvent bien entendu être réalisées en choisissant des filières appropriées et des dispositifs de mise en forme des produits finaux adaptés à la forme recherchée.

Les compositions ainsi obtenues ont une matrice constituée d'un réseau gélifié aqueux. Elles peuvent être rendues anhydres par déshydratation du réseau gélifié par un procédé de séchage classique approprié pour donner des produits compacts poudreux tels que des "sticks" poudreux. Les compositions solides anhydres ainsi obtenues peuvent être également réduites en poudre et utilisées de façon classique comme poudre de maquillage sans présentés les inconvénients évoqués précédemment.

Les compositions solides selon l'invention peuvent se présenter sous diverses formes selon l'application choisie. Les formes les plus utilisées sont les bâtons ou "sticks",

les crayons ou les pains.

5

10

25

30

35

Les compositions selon l'invention, aqueuses ou anhydres, peuvent être des produits pour le maquillage tels que des rouges à lèvres, des fonds de teints, des ombres à

14

paupières sous forme de stick gélifié aqueux ou bien des fards à joues, des fards à paupières ou des anti-cemes sous forme de stick poudreux. Elles peuvent être appliquées directement sur le visage.

Les compositions aqueuses de maquillage de l'invention peuvent être, au moment de l'utilisation, réhydratées partiellement en surface par contact avec de l'eau pour délivrer les substances actives pour le maquillage puis retrouver, après séchage, leur forme initiale sans altération, prêtes pour une autre utilisation dans les mêmes conditions.

10

15

Un autre objet de l'invention est donc un procédé de maquillage des lèvres, du visage, du contour des yeux, des joues ou des paupières, caractérisé par le fait que l'on utilise une composition solide aqueuse partiellement réhydratable telle que définie ci-dessus, que l'on mouille celle-çi en surface avec de l'eau et que l'on applique ladite composition partiellement réhydratée sur les lèvres, le visage, le contour des yeux, les joues ou les paupières.

Les compositions aqueuses selon l'invention peuvent être également des produits pour le soin et/ou le conditionnement et/ou l'hygiène de la peau, des muqueuses, du cuir chevelu ou des cheveux. Elles sont généralement sous forme de stick, de crayon ou de pain. Elles peuvent en particulier être appliquées sur les matières kératiniques, au moment de l'emploi, par simple hydratation partielle en surface en contact avec de l'eau pour délivrer les substances actives et retrouver, après séchage, leur forme initiale sans altération, prêtes pour une autre utilisation dans les mêmes conditions.

25

30

35

20

Parmi les produits de soin, de conditionnement ou d'hygiène envisageables, on peut mentionner, par exemple, en capillaire : des gels solides de coiffage en forme de stick ; en soin de la peau : des démaquillants, des hydratants, des amincissants en forme de stick ou de pain, des produits pour le soin des lèvres en forme de stick ou de crayon ; en hygiène : des shampooings, des produits pour le rasage, le bain ou la douche, des déodorants, en forme de stick ou de pain.

Un autre objet de l'invention consiste en un procédé de traitement cosmétique pour le soin et/ou conditionnement et/ou l'hygiène de la peau, des cheveux, du cuir chevelu ou des muqueuses, caractérisé par le fait que l'on utilise une composition solide aqueuse telle que définie ci-dessus, que l'on mouille celle-ci en surface avec de l'eau

15

et que l'on applique ladite composition partiellement réhydratée sur la peau, les cheveux, le cuir chevelu ou les muqueuses.

Un autre objet de l'invention porte sur sur l'utilisation d'une composition solide anhydre que définie ci-dessus, comme poudre de maquillage.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires et/ou leurs quantités de manière telle que les propriétés avantageuses attachés intrinsèquement à la composition conforme à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

L'exemple qui suit sert à illustrer l'invention sans pour autant en limiter la portée.

#### 16 EXEMPLE

#### Bâtons de rouge à lèvres à réhydrater partiellement

5 Le produit final a pour formulation suivante :

- Gomme de caroube (gélifiant hydrosoluble)

30,0% en poids

- Pigments hydrosolubles

10,0% en poids

- Particules expansées de copolymère

1,0% en poids

de chlorure de vinylidène/acrylonitrile/ méthacrylate de méthyle vendu sous le nom EXPANCEL 550DE par la Société CASCO NOBEL

- Silice vendue sous le nom SB700

10,0% en poids

par la Société MAPRECOS

15 - Conservateur

0,5% en poids

- Eau gsp

100,0% en poids

#### **MODE OPERATOIRE:**

20

25

Les "sticks" sont obtenus par extrusion dans un extrudeur bi-vis. Les matières premières sont introduites à l'entrée de l'extrudeur à une température de 30°C. Elles sont ensuite amenées dans la zone de transport à une température de 50°C, puis sont malaxées et comprimées dans diverses zones de l'extrudeur maintenues à 100°C. La masse ainsi malaxée et comprimée, est transportée vers la sortie de l'extrudeur et extrudée au travers d'une filière de 1 cm de diamètre. La vitesse de rotation des vis est de 500 tours/minute. Les boudins obtenus à la sortie de la filière sont réduits sous forme de bâtonnets de 3 cm de longueur au moyen d'un dispositif de découpe en sortie de l'extrudeur.

#### REVENDICATIONS

- 1. Utilisation comme produit cosmétique d'un gel rigide contenant au moins 20% en poids d'au moins un agent gélifiant hydrosoluble ou hydrophile, ledit gel étant susceptible d'être obtenu à partir dudit agent gélifiant en présence d'eau, par mélange, malaxage, compression et extrusion dans un extrudeur bi-vis.
- 2. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le gel rigide est succeptible d'être obtenu par un procédé dans lequel l'agent gélifiant et l'eau sont introduits, à l'entrée de l'extrudeur, à température ambiante puis sont amenées dans la zone de transport à température d'environ 50°C, puis sont malaxées et comprimées dans diverses zones de l'extrudeur maintenues à une température allant de 60 à 100°C; la masse obtenue est transportée vers la sortie de l'extrudeur et extrudée au travers d'une filière.
  - 3. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisée par le fait que le gel rigide est susceptible d'ètre rendu anhydre par déshydratation du réseau gélifié aqueux par un procédé de séchage classique.

20

25

- 4. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée par le fait que le gel rigide présente une résistance à la compression supérieure ou égale à 50 grammes, à température ambiante, après pénétration par une sonde cylindrique de révolution ayant un diamètre de 0,8 cm dans la matrice du gel dans une épaisseur de 5 mm, à une vitesse de 1 mm/s, maintien de ladite sonde dans la matrice du gel pendant 15 secondes et retrait de ladite sonde de la matrice du gel à une vitesse de 1 mm/s.
- 5. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée par le fait que l'agent gélifiant hydrosoluble ou hydrophile est choisi dans le groupe formé par :
  - les extraits d'algue;
  - les extraits de graines ;
  - les exudats de plantes ;
  - les exudats de microorganismes ;
- 35 les extraits de fruits ;
  - les agents gélifiants d'origine animale ;

18

- les polymères synthétiques gélifiants hydrosolubles ;
- les dérivés du silicium.

5

10

15

20

25

- 6. Utilisation selon la revendication 5, caractérisée par le fait que l'agent hydrosoluble gélifiant est choisi dans le groupe formé par l'agar-agar, les carraghénanes, les alginates, la gomme de caroube, la gomme de guar, la gomme arabique, la gomme karaya, la gomme adragante, la gomme de gatty, la gomme de xanthane, la cellulose ou ses dérivés, les celluloses modifiées, les pectines ; la gélatine, les caséïnates, les acides polyacryliques réticulés, les hectorites synthétiques, les silicates d'aluminium et de magnésium.
  - 7. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée par le fait que l'agent gélifiant hydrosoluble ou hydrophile est présent dans des concentrations allant de 20 à 80% en poids par rapport au poids total de la composition.
  - 8. Composition à usage cosmétique ou dermatologique, caractérisée par le fait qu'elle est constituée par une gel rigide contenant au moins 20% en poids d'au moins un agent gélifiant hydrosoluble ou hydrophile par rapport au poids total de la composition et au moins une substance cosmétique ou dermatologique et que ledit gel est susceptible d'être obtenu à partir dudit agent gélifiant, de ladite substance cosmétique ou dermatologique en présence d'eau, par mélange, malaxage, compression et extrusion dans un extrudeur bi-vis.
- 9. Composition selon la revendication 8, caractérisée par le fait que le gel rigide est susceptible d'être obtenu par un procédé dans lequel ledit agent gélifiant, ladite substance cosmétique ou dermatologique et l'eau sont introduits, à l'entrée de l'extrudeur, à température ambiante puis sont amenés dans la zone de transport à température d'environ 50°C, puis sont malaxées et comprimées dans diverses zones de l'extrudeur maintenues à une température allant de 60 à 100°C; la masse obtenue est transportée vers la sortie de l'extrudeur et extrudée au travers d'une filière.
- 10. Composition selon l'une quelconque des revendications 8 et 9, caractérisée par le fait que le gel rigide est susceptible d'être rendu anhydre par déshydratation du réseau gélifié aqueux par un procédé de séchage classique.

19

- 11. Composition selon l'une quelconque des revendications 8 à 10, caractérisée par le fait que le gel rigide présente une résistance à la compression supérieure ou égale à 50 grammes, à température ambiante, après pénétration à une vitesse de 1 mm/s par une sonde cylindrique de révolution ayant un diamètre de 0,8 cm dans la matrice du gel dans une épaisseur de 5 mm, maintien de ladite sonde dans la matrice du gel pendant 15 secondes et retrait de ladite sonde de la matrice du gel à une vitesse de 1 mm/s.
- 12. Composition selon l'une quelconque des revendications 8 à 12, caractérisée par le fait que l'agent gélifiant hydrosoluble ou hydrophile est choisi dans le groupe formé par :
  - les extraits d'algue;
  - les extraits de graines ;
  - les exudats de plantes ;
- 15 les exudats de microorganismes ;
  - les extraits de fruits ;
  - les agents gélifiants d'origine animale;
  - les polymères synthétiques gélifiants hydrosolubles ;
  - les dérivés du silicium.

20

25

35

- 13. Composition selon la revendication 12, caractérisée par le fait que l'agent hydrosoluble gélifiant est choisi dans le groupe formé par l'agar-agar, les carraghénanes, les alginates, la gomme de caroube, la gomme de guar, la gomme arabique, la gomme karaya, la gomme adragante, la gomme de gatty, la gomme de xanthane, la cellulose ou ses dérivés, les celluloses modifiées, les pectines ; la gélatine, les caséïnates, les acides polyacryliques réticulés, les hectorites synthétiques, les silicates d'aluminium et de magnésium.
- 14. Composition selon l'une quelconque des revendications 8 à 13, caractérisée par le fait que l'agent gélifiant hydrosoluble ou hydrophile est présent dans des concentrations allant de 20 à 80% en poids par rapport au poids total de la composition.
  - 15. Composition selon l'une quelconque des revendications 8 à 14, contenant au moins une charge minérale et/ou une charge organique.

20

16. Composition selon la revendication 15, caractérisée par le fait qu'elle contient jusqu'à 80% en poids de charge par rapport au poids total de la composition.

- 17. Composition selon l'une quelconque des revendications 15 et 16, caractérisée par le fait que lorsque la ou les charges ont une densité inférieure à 0,1 g.cm<sup>-3</sup>, elles sont présentes jusqu'à 40% en poids par rapport au poids total de la composition et lorsque la ou les charges ont une densité supérieure à
- 0,5 g.cm³, elles sont présentes à raison de 2 à 80% en poids par rapport au poids total de la composition.

18. Composition selon l'une quelconque des revendications 15 à 17, caractérisée par le fait que la ou les charges sont choisies parmi les charges minérales ou organiques, de structure lamellaire ou sphérique, compactables ou difficilement compactables et leurs mélanges.

15

10

5

19. Composition selon la revendication 18, dans laquelle les charges de type minérales lamellaires sont choisies parmi les talcs ou silicates de magnésium hydratés, les micas ou aluminosilicates, les argiles telles que les séricites, le kaolin ou silicate d'aluminium hydraté, les nitrures de bore, les micatitanes.

20

- 20. Composition selon la revendication 18, dans laquelle les charges de type sphériques minérales sont choisies parmi les oxydes de zinc et de titane, le carbonate de calcium précipité, le carbonate et l'hydro-carbonate de magnésium, la silice sphérique non poreuse, l'hydroxyapatite, les microsphères de silice à porosité ouverte ou creuses, éventuellement imprégnées d'un actif cosmétique et les microcapsules de verre ou de céramique.
- 21. Composition selon la revendication 18, dans laquelle les charges de type organiques sphériques sont choisies parmi les savons métalliques dérivés d'acides organiques carboxyliques ayant de 8 à 22 atomes de carbone, tels que le stéarate de zinc, de magnésium ou de lithium, le laurate de zinc, le myristate de magnésium ; les poudres de polymères synthétiques non expansés; les poudres de polymères synthétiques réticulés ou non, sphéronisées; les poudres de matériaux organiques d'origine naturelle, les microsphères microporeuses de polymères, éventuellement imprégnées par des actifs cosmétiques ; les microcapsules de polymères éventuellement réticulés.

- 22. Composition selon l'une quelconque des revendications 8 à 21, caractérisée par le fait qu'elle contient en plus une phase grasse.
- 5 23. Composition selon la revendication 22, comprenant jusqu'à 20% en poids de phase grasse et de préférence jusqu'à 15% en poids par rapport au poids total de la composition.
- 24. Composition selon l'une des revendications 22 et 23, dans laquelle la phase
   grasse comprend des huiles et/ou des cires d'origine animale, végétale, minérale ou synthétique, seules ou en mélanges.
- 25. Composition selon l'une quelconque des revendications 8 à 24, caractérisée par le fait quel contient des adjuvants choisis parmi les pigments, les tensio-actifs, les actifs liposolubles, les additifs lipososolubles habituellement utilisés en cosmétique, les anti-oxydants, les anti-radicaux libres, les hydratants, les humectants, les filtres solaires.
- 26. Composition selon l'une quelconque des revendications 8 à 25, comprenant au
   moins une gomme de silicone.
  - 27. Composition selon la revendication 26, dans laquelle la gomme de silicone est présente en une quantité allant jusqu'à 40%, de préférence de 5 à 10% par rapport au poids de la composition finale.

25

28. Composition selon l'une des revendications 26 et 27, dans laquelle la gomme de silicone est choisie parmi les gommes de silicone ayant un poids moléculaire inférieur à 1 500 000 telles qu'un polydiméthylsiloxane, un polyphénylsiloxane ou un polyhydroxysiloxane, et/ou parmi les gommes répondant à la formule :

30

dans laquelle:

22

- R₁, R₂, R₅ et R₆ sont, ensemble ou séparément, un radical alkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone,
- R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub> sont, ensemble ou séparément, un radical alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone, ou un radical aryle,
- 5 X est un radical alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone, un radical hydroxyle ou un radical vinyle,
  - n et p étant choisis de manière à conférer à la gomme de silicone une viscosité supérieure à 100 000 mPa.s, de préférence supérieure à 500 000 mPa.s.
- 29. Composition selon l'une quelconque des revendications 8 à 28, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme de bâton ou "stick", de crayon ou de pain.
  - 30. Composition selon l'une quelconque des revendications 8, 9, 11 à 29, caractérisée par le fait qu'elle est un produit pour le soin et/ou le conditionnement et/ou l'hygiène de la peau, des muqueuses, du cuir chevelu ou des cheveux.

- 31. Composition selon l'une quelconque des revendications 8 à 29, caractérisée par le fait qu'elle est un produit pour le maquillage.
- 20 32. Poudre de maquillage, caractérisée par le fait qu'elle est constituée d'une composition anhydre avec une matrice constituée d'un réseau gélifié déshydraté telle que définie selon l'une quelconque des revendications 10 à 29 ayant été réduite en poudre.
- 33. Procédé de préparation de la composition sous forme de gel rigide telle que définie dans l'une quelconque des revendications 8 à 31, caractérisé par le fait qu'elle est obtenue à partir d'au moins un agent gélifiant hydrosoluble ou hydrophile, de la substance dermatologique ou cosmétique et éventuellement des autres constituants tels que définis dans les revendications précédentes, en présence d'eau par mélange, malaxage, compression et extrusion dans un extrudeur bi-vis puis on effectue éventuellement une déshydratation du gel rigide par un procédé classique de séchage.

23

- 34. Procédé selon la revendication 33, caractérisé par le fait que les matières premières sont introduites, à l'entrée de l'extrudeur, à température ambiante puis sont amenées dans la zone de transport à température d'environ 50°C, puis sont malaxées et comprimées dans diverses zones de l'extrudeur maintenues à une température allant de 60 à 100°C; la masse obtenue est transportée vers la sortie de l'extrudeur et extrudée au travers d'une filière.
- 35. Procédé de traitement cosmétique pour le soin et/ou conditionnement et/ou l'hygiène de la peau, des cheveux, du cuir chevelu ou des muqueuses, caractérisé par le fait que l'on utilise une composition solide aqueuse selon l'une quelconque des revendications 8, 9 et 11 à 29, que l'on mouille celle-ci en surface avec de l'eau et que l'on applique ladite composition partiellement réhydratée sur la peau, les cheveux, le cuir chevelu ou les muqueuses.
- 36. Procédé de maquillage des lèvres, du visage ou des paupières, caractérisé par le fait que l'on utilise une composition solide aqueuse selon l'une quelconque des revendications 8, 9 et 11 à 29, que l'on mouille celle-ci en surface avec de l'eau et que l'on applique ladite composition partiellement réhydratée sur les lèvres, le visage ou les paupières

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interr al Application No PCT/FR 96/01642

3. FIELDS SEARCHED  Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  IPC 6 A61K	
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC  B. FIELDS SEARCHED  Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  IPC 6 A61K  Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched	
FIELDS SEARCHED  Annumum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  PC 6 A61K	
finimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  IPC 6 A61K	
IPC 6 A61K	
ocumentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields search	
	ed
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)	
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT  Category * Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claum No.
Category Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	A
EP 0 412 865 A (L'OREAL) 13 February 1991	1,3,5-8, 10, 12-16, 18,21, 25,31
see page 3, line 58 - page 4, line 25 see page 4, line 36 - line 40 see page 4, line 52 - page 5, line 10	
A EP 0 651 991 A (L'OREAL) 10 May 1995	1,3,5-8, 10, 12-15, 18, 20-25,31
see page 6, line 58 - page 7, line 19; examples	<b></b>
-/	
X Further documents are listed in the continuation of box C. X Patent (amily members are listed in an	nex.
* Special categories of cited documents:  "T" later document published after the international categories of cited documents.	onal filing date
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance or priority date and not in conflict with the cited to understand the principle or theory invention	e application but
"E" earlier document but published on or after the international "X" document of particular relevance; the claim filling date cannot be considered novel or cannot be	considered to
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another "Y" document of particular relevance; the claim "Y" document of particular relevance; the claim	ned invention
citation or other special reason (as specified)  O' document referring to an oral disciosure, use, exhibition or document is combined with one or more	other such docu-
other means  P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed  "A' document member of the same patent family date than the priority date claimed."	
Date of the actual completion of the international search  Date of mailing of the international search	report
22 January 1997 04.02.97	
Name and mailing address of the ISA  European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2  Authorized officer	

#### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern al Application No PCT/FR 96/01642

CICerre	DOCUMENT OF THE PROPERTY OF TH	PCT/FR 96/01642
Category *	ALDON) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 8525 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A96, AN 85-149123 XP002011387 & JP 60 081 120 A (SHISEIDO KK), 9 May 1985 see abstract	1,3,5-8, 10, 12-16, 18-20, 22,25, 29,31,32
	US 5 034 216 A (BARONE SALVATORE J ET AL) 23 July 1991  * the whole document *	1,3,5,7, 8,12,15, 18,19, 21,22, 24,29,31
	· 	
,	DE 43 20 401 A (WELLA AG) 22 December 1994 see examples	8,26-28
- 1		
ļ		1
- 1	·	İ
ŀ		
Ì		Į.
		•
		ľ
-		l
		1
1		
- 1		
1		
		}
1		
1		
- 1		
ľ		
ļ		1
		İ
1		
		1
- 1		
1		
]		

1

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Intern 'al Application No PCT/FR 96/01642

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0412865	13-02-91	FR-A- 26496 AU-B- 6314 AU-A- 58845 CA-A- 20209 DE-D- 690036 DE-T- 690036 ES-T- 20601 JP-A- 30486	26-11-92 590 17-01-91 518 13-01-91 531 04-11-93 531 27-01-94 104 16-11-94
EP-A-0651991	10-05-95	FR-A- 27121 BR-A- 94043 CA-A- 21352 CN-A- 11101 HU-A- 720 JP-A- 72673 PL-A- 3053	389 04-07-95 257 09-05-95 129 18-10-95 044 28-03-96 818 17-10-95
US-A-5034216	23-07-91	NONE	
DE-A-4320401	22-12-94	BR-A- 9402 EP-A- 0639 ES-T- 2070 JP-A- 7010	370 22-02-95 111 01-06-95

#### RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

internationale No PCT/FR 96/01642

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 6 A61K7/48 Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 6 **A61K** Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relévent des domaines sur lesquels a porté la recherche Base de données électronsque consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisės) C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS no, des revendications vistes Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents Catégorie ' 1,3,5-8, EP 0 412 865 A (L'OREAL) 13 Février 1991 X 10, 12-16, 18,21, 25,31 voir page 3, ligne 58 - page 4, ligne 25 voir page 4, ligne 36 - ligne 40 voir page 4, ligne 52 - page 5, ligne 10 1,3,5-8, EP 0 651 991 A (L'OREAL) 10 Mai 1995 A 10, 12-15. 18, 20-25.31 voir page 6, ligne 58 - page 7, ligne 19; exemples -/--Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe X X Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents "T" document ultimeur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international "X" document particulièrement pertunent, l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément ou après cette date 'L' document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) Y document particulièrement pertinent, l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres 'O' document se référant à une divulgation orale, à un usage, à documents de même nature, cette combinaison étant évidente une exposition ou tous autres moyens pour une personne du métier "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "&" document qui fait partie de la même famille de brevets Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 0 4. 02. 97 22 Janvier 1997 Fonctionnaire autorisè Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,

1

Fax: (+31-70) 340-3016

McConnell, C

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Detrai sternationale No
PCT/FR 96/01642

61-41-5		PCT/FR 96/01642
C.(suite) De Catégorie	OCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS  [dentification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	Jan dan same di
	arec, ie cas concain, i indication des passages pertinents	no, des revendications visées
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 8525 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A96, AN 85-149123 XP002011387 & JP 60 081 120 A (SHISEIDO KK), 9 Mai 1985 voir abrégé	1,3,5-8, 10, 12-16, 18-20, 22,25, 29,31,32
	US 5 034 216 A (BARONE SALVATORE J ET AL) 23 Juillet 1991	1,3,5,7, 8,12,15, 18,19, 21,22, 24,29,31
į	* Document en entier *	
	DE 43 20 401 A (WELLA AG) 22 Décembre 1994 voir exemples	8,26-28
j		
Ì		
-		
}		
		-
İ		

Formulaire PCT-ISA/210 (suite de la deuxième fesille) (juillet 1992)

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dema nternationale No
PCT/FR 96/01642

Document brevet cité u rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) d famille de brev		Date de publication
EP-A-0412865	13-02-91	AU-B- AU-A- CA-A- DE-D- GE-T- ES-T-	2649608 631439 5884590 2020918 9003631 9003631 2060104 3048604	18-01-91 26-11-92 17-01-91 13-01-91 04-11-93 27-01-94 16-11-94 01-03-91
EP-A-0651991	10-05-95	BR-A- CA-A- CN-A- HU-A-	2712188 9404389 2135257 1110129 72044 7267818 305739	19-05-95 04-07-95 09-05-95 18-10-95 28-03-96 17-10-95 15-05-95
US-A-5034216	23-07-91	AUCUN		
DE-A-4320401	22-12-94	EP-A-	9402453 0639370 2070111 7010730	24-01-95 22-02-95 01-06-95 13-01-95